UEBER

TOLUOL-SCHWEFLIGE SÄURE

UND

IHRE ZERSETZUNGSPRODUCTE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

IN GÖTTINGEN

VON

OSCAR VON GRUBER

AUS STRALSUND.

GREIFSWALD,

DRUCK VON FR. HACHE.

1867.

Einleitung.

Bekanntlich wurde die benzolschweflige Säure, eine Säure, welche in demselben Verhältnisse zu der Benzolschwefelsäure steht, wie die schweflige Säure zu der Schwefelsäure, zuerst von Kalle †) erhalten. Als derselbe Zinkaethyl auf Sulfobenzolchlorür in reinem Aether einwirken liess, entstand gegen die Voraussetzung statt der gesuchten acetonartigen Verbindung unter gleichzeitiger Bildung von Chloraethyl das Zinksalz der benzolschwefligen Säure.

$$\left.\begin{matrix} 2\,C_6H_5SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} Zn$$ sollten geben:

(Sulfobenzolchlorür) (Zinkaethyl)

$$\left.\begin{matrix} 2\,C_6H_5SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} + Zn\,Cl_2$$ ††)

(Aceton)

gaben aber $$\left.\begin{matrix} (C_6H_5SO)_2 \\ Zn \end{matrix}\right\} O_2 + 2\,C_2H_5Cl$$

(benzolschwefligsaures Zink) (Chloraethyl).

†) Annalen CXIX. 157, CXV. 354.

††) C = 12, O = 16, S = 32, Ba = 137, u. s. f.

Da Kalle nach seiner Methode, die er selbst „umständlich und wenig ergiebig“ nennt, nur kleine Mengen benzolschwefliger Säure erhielt, so war es ihm nicht möglich, die Säure ausführlich zu untersuchen. Das ihm zu Gebote stehende Material reichte nur zur Feststellung der Formel, der hauptsächlichsten Eigenschaften und zur Darstellung einiger Salze aus

Später (Annalen CXLI 365) fand sodann R. Otto, dass die benzolschweflige Säure sich mit der grössten Leichtigkeit durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in reinem Aether gelöstes Sulfobenzolchlorür darstellen lasse; er untersuchte dieselbe etwas ausführlicher und zeigte, dass auf analoge Weise aus den mit dem Sulfobenzolchlorür homologen Chlorüren auch die andern homologen Säuren erhalten werden können Die Bildung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + 2\,Na = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ SO \\ Na \end{matrix}\right\} O + Na\,Cl.$$

Bei dem Interesse, welches sich heut zu Tage an die genaue Kenntniss der von dem Benzol und seinen Homologen sich derivirenden Verbindungen knüpft, schien es mir nicht überflüssig zu sein, noch eine andere mit der benzolschwefligen Säure homologe Säure genauer zu untersuchen; um so mehr, da die Untersuchung jener auf nur wenige Puncte ausgedehnt worden war.

Ich habe dazu die toluolschweflige Säure gewählt; ausgezeichnet durch ein bedeutendes Krystallisationsvermögen und bei weitem nicht so leicht oxydirbar, wie die benzolschweflige Säure, kann sie leichter in grossen

Mengen und in grösserer Reinheit dargestellt werden, und empfiehlt sich schon aus diesem Grunde vor dieser zu einer eingehenderen Untersuchung.

I. Darstellung der toluolschwefligen Säure.

Ganz analog dem von R. Otto beschriebenen Verfahren für die Darstellung der benzolschwefligen Säure stellte ich durch Einwirkung von Natriumamalgam auf in reinem Aether gelöstes Sulfotoluolchlorür die toluolschweflige Säure dar. Das durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf sulfotoluolsaures Natrium dargestellte trockne Sulfotoluolchlorür ($C_7H_7SO_2Cl$.) wurde in dem mehrfachen Gewichte völlig wasserfreien und alkoholfreien Aether's gelöst und zu der in einer mit aufrechtstehendem Kühler verbundenen tubulirten Retorte befindlichen Lösung nach und nach in kleinen Antheilen so lange grob gepulvertes Natriumamalgam †) hinzugefügt, bis bei Eintragung einer neuen Quantität Amalgam's keine Einwirkung (kenntlich an der Erwärmung) mehr erfolgte. Der ganze Inhalt der Retorte war dann meistens zu einer dicken breiigen Masse geworden.

Aus dieser wurde der Aether durch Erwärmen im Wasserbade abdestillirt, sodann das Gemisch von Quecksilber, überschüssigem Amalgam, Chlornatrium und toluolschwefligsaurem Salze mit möglichst wenig Wasser übergossen, wodurch Chlornatrium und toluolschweflig-

†) Natrium wirkt auf das Chlorür nur wenig ein, es überzieht sich mit einer Schicht von Chlornatrium, welche den weiteren Verlauf der Reaction hemmt.

saures Natrium in Lösung gingen, Quecksilber und ein bei der Reaction sich bildendes Nebenproduct dagegen zurückbleiben. Die filtrirte Salzlösung mit Salzsäure versetzt erstarrte fast vollständig zu einem aus feinen weissen Blättchen bestehenden Krystallbrei von toluolschwefliger Säure, die in kaltem Wasser sehr wenig löslich ist. Die hiervon abfiltrirte Mutterlauge ergab schnell über freiem Feuer eingedampft, bis sich Oeltropfen abschieden, beim Erkalten noch eine Krystallisation von toluolschwefliger Säure. Der dann noch bleibenden Mutterlauge wurden die letzten Reste an Säure durch Schütteln mit Aether entzogen und das aus toluolschwefliger und Toluolschwefelsäure bestehende Gemisch auf letztere verarbeitet.

So war es möglich, bei raschem Arbeiten und Anwendung nicht zu grosser Mengen Chlorür's (60—80 gr. höchstens), möglichst wasser- und alkoholfreier Materialien fast die dem angewandten Chlorür entsprechende Menge von Säure zu erhalten. Aber auch bei noch so vorsichtigem Arbeiten erleidet man kleine Verluste, welche von der Bildung des erwähnten Nebenproduct's und einer grössern oder kleinern Menge von Toluolschwefelsäure herrühren.

Die auf diese Weise erhaltene toluolschweflige Säure ist so gut wie rein, sie enthält nur noch kleine Mengen des erwähnten Nebenproduct's, welches sich, obgleich für sich in Wasser unlöslich, in einer heissen Lösung von toluolschwefliger Säure etwas zu lösen scheint. Man entfernt dasselbe durch Umkrystallisiren der Säure aus lauwarmem Wasser, wobei das Nebenproduct ungelöst

bleibt, oder dadurch, dass man die Säure in der Kälte in verdünnter Sodalösung löst, wobei das Nebenproduct ebenfalls zurückbleibt.

Mit dem Studium dieses Körpers, welcher die empirische Formel $C_9H_{10}SO_2$ besitzt, sowie der bei der Darstellung der benzol-xylol- und cumolschwefligen Säure auftretenden homologen Verbindungen hat sich R. Otto in letzter Zeit beschäftigt. Nach ihm kann man beiläufig bemerkt die Toluol - Verbindung möglicher Weise als Sulfotoluylenaethylen oder als eine Verbindung von SO_2 mit aethylirtem Toluylen oder toluyrtem Aethylen auffassen, welcher Anschauungsweise folgende Formeln symbolischen Ausdruck geben:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6SO_2 \\ C_2H_4 \end{matrix}\right\}; \quad C_7\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}SO_2 \text{ oder } C_2\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_7H_5 \end{matrix}\right\}SO_2;$$

nach dieser letzten Formel würde die Verbindung als ein Vinylaether aufzufassen sein. †)

Die reine toluolschweflige Säure im Vacuum neben Schwefelsäure und einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure getrocknet, gab mit Kupferoxyd verbrannt folgende Zahlen: (berechnet nach der Formel $C_7H_8SO_2$)

	berechnet		gefundan	
C_7	= 84	= 53,8	52,9.	53,7.
H_8	= 8	= 5,2	5,9.	5,8.
S	= 32	= 20,5		
O_2	= 32	= 20,5		
	156	100		

†) Vergl. Zeitschrift für Chemie von Beilstein und Fittig Bd. 3, S. 257.

I. 0,255 gr. Substanz ergaben 0,4945 CO_2 =
0,13486 C = 52,9 %.
- - - - - 0,137 H_2O =
0,01522 H = 5,9 %.
II. 0,199 gr. - - 0,392 CO_2 =
0,106909 C = 53,7 %.
- - - - - 0,1035 H_2O =
0,0115 H = 5,8 %.

Die Eigenschaften der toluolschwefligen Säure sind folgende:

Sie ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether und heissem Wasser, krystallisirt aus letzterem in atlasglänzenden, dünnen, biegsamen, rhombischen Tafeln, die sich fettig anfühlen und feucht einen eigenthümlich aromatischen Geruch besitzen. Aus verdünnten Lösungen scheidet sie sich in dünnen concentrisch gruppirten Nadeln ab. Mit einer kleinern als zur Lösung hinlänglichen Menge Wassers erhitzt, wird sie ölförmig, beim Erkalten trübt sich die Lösung erst milchig. Der Schmelzpunkt liegt bei 85 °C; über 100 ° im Oelbade erhitzt, zersetzt sie sich Auf dem Platinbleche erhitzt, verbrennt sie mit leuchtender, russender Flamme und lässt eine schwer verbrennbare schwefelhaltige Kohle zurück. Sie wird, wenn auch, wie schon erwähnt, weniger leicht als die benzolschweflige Säure, vom Sauerstoff der Luft angegriffen, namentlich in feuchtem Zustande und geht nach und nach unter Aufnahme von 1 O in Toluolschwefelsäure über.

$$C_7H_8SO_2 + O = C_7H_8SO_3.$$

Deshalb bleicht ihre Lösung geröthetes Lackmuspapier, aber viel langsamer, wie die benzolschweflige Säure. In trocknen mit Kohlensäure gefüllten zugeschmolzenen Gefässen hält sie sich unverändert. Die Salze der toluolschwefligen Sänre werden wie die der schwefligen Säure durch Sauerstoff nicht verändert. Die durch Aufnahme von Sauerstoff der Luft gewonnene Toluolschwefelsäure erstarrte, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, krystallinisch und schmolz bei 104 bis 105° C. Das aus ihrer Lösung durch Neutralisation mit kohlensaurem Natrium dargestellte sulfotoluolsaure Natrium wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisirt in weissen atlasglänzenden Blättchen gewonnen, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

I. 0,3900 gr lufttrocknes Salz verloren bei 120° getrocknet: 0,0185 gr. H_2O = 4,7 %.

II. 0,418 gr lufttrocknes Salz verloren bei 120° getrocknet: 0,0200 H_2O = 4,8 %.

III. 0,3715 gr wasserfeien Salzes gaben im Platintiegel mit Schwefelsäure geglüht:

$$0{,}1400\ SNa_2O_4 = 0{,}045352\ Na = 12.2\ \%.$$

IV. 0,3980 gr. wasserfreien Salzes ergaben.

$$0{,}1470\ SNa_2O_4 = 0{,}04762\ Na = 11{,}9\ \%.$$

Obige Analysen berechtigen zur Aufstellung der Formel $2(C_7H_7NaSO_3) + H_2O$, welche 11,9 % Na und 4,2 % Krystallwasser verlangt.

Die Salze der toluolschwefligen Säure werden durch Neutralisation der Säure mit den entsprechenden kohlensauren Salzen dargestellt.

a) Das Kaliumsalz

und Natriumsalz sind in kaltem Wasser leicht löslich und krystallisiren aus concentrirten heissen Lösungen beim Erkalten in kleinen weissen seideglänzenden der Säure selbst ähnlichen weichen Blättchen.

Formel: $C_7H_7 Na SO_2$ und $C_7H_7 Ka SO_2$

b) Das Calciumsalz

krystallisirte beim Eindampfen der wässrigen Lösung in weissen vom Wasser nicht benetzt werdenden Blättchen, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

I. 0,2090 gr. lufttrocknes Salz verloren bei 120° getrocknet: 0,0360 H_2O = 17,2 %.

II. 0,200 gr. bei 120° getrockneten Salzes ergaben: 0,0775 $SCaO_4$ = 0,0228Ca = 11,4 %.

Die Formel $(C_7H_7)_2Ca(SO_2)_2 + 4 H_2O$ verlangt 17,1 % H_2O und 11,4 % Ca.

c) Das Bariumsalz

bildet ebenfalls kleine weisse Blättchen, die fettglänzend sind, ebenfalls vom Wasser nicht benetzt werden und, wie das Calciumsalz schwer, so diese gar nicht in kaltem Wasser löslich sind. Krystallwasser enthält das Bariumsalz nicht und ist in trocknem Zustande äusserst electrisch.

I. 0,1775 gr. trocknes Salz gaben 0,0910 $SBa O_4$ = 0,0535064 Ba = 30,2 %.

II. 0,2140 gr. gaben 0,110 $SBa O_4$ = 0,064678 Ba = 30,2 %.

Die Formel $(C_7H_7)_2 Ba (SO_2)_2$ verlangt 30,6 %.

d) Das Silbersalz

wurde durch Fällung der Lösung des Calciumsalzes mit

einer Lösung von salpetersaurem Silber dargestellt. Der entstehende schwere weisse Niederschlag wurde in vielem heissem Wasser gelöst, beim Erkalten schied sich das Salz in kleinen weissen irisirenden Blättchen ab, die am Lichte dunkler wurden. Sie enthalten kein Krystallwasser.

Analyse: 0,2100 gr. trocknes Salz gaben:

0,1140 Ag Cl = 0,0858 Ag = 40,9 %.

Die Formel C_7H_7 Ag SO_2 verlangt 41,1 % Ag.

Um einige Reactionen der toluolschwefligen Säure festzustellen, wurde das Natriumsalz in wässriger Lösung mit Eisenchlorid versetzt; sie wird dadurch, sowie durch Eisenvitriol braun gefällt; durch Kupfervitriol bläulich weiss; durch Quecksilberoxydul, Zinkvitriol, Zinnchlorür, essigsaures Blei, weiss gefällt.

Der Aethylaether

der toluolschwefligen Säure wird erhalten durch Auflösen derselben in salzsäurehaltigem Alkohol und scheidet sich beim Zusatz von Wasser als ein farbloses dickliches Oel ab, das in einer Kältemischung von salpetersaurem Ammon noch nicht fest wird und mit Aether in jedem Verhältniss mischbar ist. Bei der Destillation tritt Zersetzung ein.

II. Einwirkung von Chlor auf toluolschweflige Säure.

Ich übergoss toluolschweflige Säure mit Wasser und leitete unter gelindem Erwärmen Chlor ein. Es schied sich ein ölförmiger Körper ab, der in der Kälte erstarrte und aus alkoholfreiem Aether in grossen rhombischen farblosen Tafeln krystallisirte, die durch den bei 68°

liegenden Schmelzpunkt, den characteristischen Geruch und ihr chemisches Verhalten als Sulfotoluolchlorür erkannt wurden. Dasselbe Resultat erhielt ich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid. Das entwässerte Natriumsalz der toluolschwefligen Säure wurde mit dem gleichen Molekül Phosphorsuperchlorid zusammengerieben; es erfolgte bald eine heftige Einwirkung, indem das Gemisch unter Erwärmen mit orangerother Farbe sich verflüssigte. Nachdem das entstandene Chlorür durch Waschen mit Wasser vom Phosphoroxychlorid u. s. w. befreit war, wurde es aus alkoholfreiem Aether umkrystallisirt und durch den Schmelzpunkt sowie sein Verhalten gegen Ammoniak als Sulfotoluolchlorür erkannt.

III. Einwirkung von Brom auf toluolschweflige Säure.

Gegen Brom verhält sich die toluolschweflige Säure analog dem Chlor. In Wasser suspendirte toluolschweflige Säure nimmt beim Hinzutröpfeln von Brom unter Erwärmen selbiges rasch auf und verwandelt sich in eine weisse krümelige Masse. Man fügt so lange Brom hinzu, bis das über der Verbindung stehende Wasser nach längerem Stehen noch gelb gefärbt bleibt, um sicher zu sein, dass alle Säure in das Bromür übergeführt ist. In der Flüssigkeit ist dann Bromwasserstoff enthalten.

Das Bromür wurde nun zur Entfernung des überschüssigen Broms mit Wasser abgewaschen und aus alkoholfreiem Aether umkrystallisirt, aus dem es in wasserhellen, liniengrossen, glasglänzenden rhombischen Säulen anschoss, die in Aether und Benzol leicht, in

Wasser unlöslich waren. Die über Schwefelsäure getrockneten Krystalle schmolzen bei 95—96° und gaben folgende analytische Resultate:

I 0,1540 gr. gaben 0,199 CO_2 = 0,0542727 C = 35,2 %.

„ „ „ 0,045 H_2O. = 0,005 H = 3,2 %.

II. 0,1540 gr. gaben 0,123 Ag Br = 0,05234 Br = 34,0 %.

Dies führt zur Aufstellung der Formel:

C_7H_7 Br SO_2

(berechnet)		gefunden	
		I.	II.
C_7 = 84	= 35,7	35,2	—
H_7 = 7	= 3,0	3,2	—
Br = 80	= 34,1	—	34,0
S = 32	= 13,6	—	—
O_2 = 32	= 13,6	—	—
235	= 100		

Die Bildung des Bromürs wäre also nach folgender Gleichung, wie die des Chlorürs, erfolgt:

C_7H_8 SO_2 + 2 Br = C_7H_7 Br SO_2 + BrH.

C_7H_8 SO_2 + 2 Cl = C_7H_7 Cl SO_2 + ClH.

Dass diese Verbindung nun nicht als bromtoluolschweflige Säure, die entsprechende Chlorverbindung nicht als chlortoluolschweflige Säure anzusehen ist, sondern als Sulfotoluolbromür resp. Chlorür, nicht als:

C_7H_6 Br, SO, H } O sondern als C_7H_7, SO_2, Br } beweist

ihr chemisches Verhalten:

1) Mit concentrirtem wässrigen Ammoniak erwärmt, löste sich das Bromür vollständig auf. Es entstand Sulfotoluolamid und Bromammonium. Die Flüssigkeit wurde im Wasserbade zur Trockne verdampft, aus dem Rückstande zog kaltes Wasser das Bromammonium aus (leicht zu erkennen durch Silberlösung und die Chloroform-Reaction). Die dann bleibende Masse wurde aus heissem Wasser, in welchem sie leicht löslich war, umkrystallisirt, beim Erkalten schieden sich perlmutterglänzende Blätter aus, die über Schwefelsäure getrocknet, folgendes Resultat ergaben:

0,205 gr. gaben 0,370 gr. CO_2 = 0,100909 C = 49,2 %.

„ „ „ 0,0963 H_2O = 0,0107 H = 5,2 %,

woraus folgende Formel resultirt:

$C_7H_9SO_2N$

	(berechnet)	(gefunden)
C_7	= 84 = 49,1	49,2
H_9	= 9 = 5,3	5,2
S	= 32 = 18,7	—
O_2	= 32 = 18.7	—
N	= 14 = 8,2	—
	171 = 100	

Hiernach ist die Verbindung Sulfotoluolamid und ihre Bildung nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ Br \end{matrix}\right\} + 2(NH_3) = \left.\begin{matrix} C_7H_7(SO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + (NH_4)\,Br.$$

Der Schmelzpuukt des Sulfotoluolamid liegt übereinstimmend mit Jaworskys Angaben bei 140°.

Das Amid ist, wie oben angeführt, leicht in heissem Wasser löslich, ebenso in heissem Alkohol, dagegen in kaltem Wasser wenig. Aus dem Sulfotoluolchlorür wurde das Amid auf dieselbe Art und Weise gewonnen und durch den Schmelzpunkt, sowie die sonstigen Eigenschaften beide Körper identificirt.

2) Wurde das Bromür oder Chlorür einige Zeit mit absolutem Alkohol erwärmt, so schied Wasser aus der Lösung ein farbloses Oel ab, welches bald krystallinisch erstarrte, während in der Flüssigkeit Bromwasserstoff resp. Chlorwasserstoff nachzuweisen war. †)

Die Krystallmasse, zu ihrer Reinigung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, besass alle Eigenschaften des Sulfotoluolsäure-Aethylaethers, schmolz bei 32°. Derselbe war unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether, von eigenthümlichem Geruch und gab folgende analytische Resultate:

0,240 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung:

0,4715 CO_2 = 0,1286 C = 53,6 %.

0,145 H_2O = 0,016111 H = 6,7 %.

	(berechnet)		(gefunden)
C_9	= 108 =	54,0	53,6
H_{12}	= 12 =	6,0	6,7
S	= 32 =	16,0	—
O_3	= 48 =	24,0	—
	200 .	100	

†) Zur Controlle wurden stets dieselben Versuche mit dem Sulfotoluolchlorür angestellt, und durch Vergleichung die erhaltenen Verbindungen identificirt. Die Angaben stimmten stets mit denen Jaworsky's überein.

Hiernach käme dem Körper die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} O$$ zu.

3) Das Bromür und das Chlorür wurde mit concentrirter Kalilauge gekocht und gab sulfotoluolsaures Kalium und Brom- resp. Chlorkalium. Die zur Trockne im Wasserbade eingedampfte Salzmasse wurde mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen, wobei das Brom- resp. Chlorkalium ungelöst blieb. Aus der Lösung krystallisirte das sulfotoluolsaure Kalium beim Erkalten in atlasglänzenden Blättchen wasserfrei heraus Eine Kaliumbestimmung bestätigte es als sulfotoluolsaures Kalium.

0,220 gr. gaben 0,0905 SKa_2O_4 = 0,04057 Ka = 18,4 %.

Die Formal $C_7H_7KaSO_3$ verlangt 18,5 % Ka

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass bei Einwirkung von Chlor oder Brom auf toluolschweflige Säure Sulfotoluolchlorür -Bromür entsteht Die toluolschweflige Säure verhält sich demnach wie das Benzaldehyd, welches bekanntlich durch Chlor in analoger Weise in das Chlorür der Benzoesäure übergeführt wird.

IV. Einwirkung von Natriumamalgam auf toluolschweflige Säure.

Toluolschwefligsaures Natrium wurde in wenig warmem Wasser gelöst und mit einem grossen Ueberschuss von Natriumamalgam zwei Tage lang unter Erwärmen in Berührung gelassen Aus der stark alkalischen Lösung schied sich auf Zusatz von Salzsäure eine in kaltem Wasser fast unlösliche Säure ab, die durch Umkrystalli-

siren aus heissem Wasser gereinigt schon äusserlich durch Geruch und Krystallform sich als toluolschweflige Säure charakterisirte und denselben Schmelzpunct wie diese besass.

Natriumamalgam wirkt demnach nicht auf die Säure ein.

V. Einwirkung von Wasserstoff in statu nascendi auf toluolschweflige Säure.

Fügt man zu einer lebhaften Wasserstoffentwicklung aus Zink und Salzsäure etwas toluolschweflige Säure, und erwärmt eine Zeitlang im Wasserbade, so geht mit den Wasserdämpfen ein in der Wärme ölförmiger Körper, der bald erstarrt, über, von sehr unangenehmem Geruch (Mercaptangeruch). In Wasser unlöslich krystallisirt derselbe aus Aether oder heissem Weingeist in weissen Blättern Der bei 42° liegende Schmelzpunkt, sowie die sonstigen folgenden Eigenschaften identificirten ihn mit dem zuerst von Märcker aus Sulfotoluolchlorür ebenso dargestellten Metabenzylsulfhydrat.

Mit essigsaurem Blei gab die alkoholische Lösung einen orangegelben, mit salpetersaurem Silber einen zeisiggrünen Niederschlag; mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt löste es sich mit tiefblauer Farbe auf.

Die Entstehung des Metabenzylsulfhydrat's aus toluolschwefliger Säure erklärt sich durch folgende Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O + 4H = 2\,H_2O + \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S$$

und kann die toluolschweflige Säure also als Zwischenproduct zwischen dem Sulfotoluolchlorür angesehen werden

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + 2H = HCl + \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O$$

(Sulfotoluolchlorür) $$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO \\ H \end{matrix}\right\} O + 4H = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\} S + 2H_2O.$$

(toluolschweflige Säure). (Metabenzylsulfhydrat).

VI. Einwirkung von Wasser in zugeschmolzenen Röhren bei erhöhter Temperatur auf toluolschweflige Säure.

Toluolschweflige Säure wurde in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser 2—3 Stunden auf etwa 130° erhitzt, worauf die erkalteten Röhren eine Krystallmasse (K) und darüberstehend eine farblose Flüssigkeit (F) enthielten. Beim Oeffnen war kein Druck vorhanden.

Die von der Flüssigkeit (F) mechanisch getrennten Krystalle, wurden mit einer ganz schwachen Lösung von kohlensaurem Natrium, dann mit Wasser abgewaschen und zu ihrer Reinigung aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben selbige mit chromsaurem Blei verbrannt folgendes Resultat:

I. 0,3315 gr. Substanz gaben 0,7295 CO_2 =
0,198954 C = 60 %,
„ „ „ „ „ 0,1615 H_2O =
0,017944 H = 5,4 %.
II. 0,150 „ „ „ 0,252 S Ba O_4 =
0,0346095 S = 23 %.

(berechnet)			(gefunden)	
			I.	II.
C_{14}	= 168	= 60,4	60	—
H_{14}	= 14	= 5 —	5,4	—
S_2	= 64	= 23,0	—	23
O_2	= 32	= 11,6	—	—
	278	100		

Hieraus ergiebt sich die Formel $C_{14}H_{14}S_2O_2$ als richtig.

Der Körper schmolz leicht unter Wasser zu einem farblosen Oel und ist weder in Alkalien noch in Wasser löslich, dagegen leicht löslich in Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt er in schönen farblosen rhombischen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 74° lag. Beim Erhitzen auf Platinblech verbrennen sie mit stark russender Flamme; Sublimat bringt in der alkoholischen Lösung keinen Niederschlag hervor.

Mit Wasserstoff in statu nascendi behandelt gaben sie augenblicklich Metabenzylsulfhydrat, erkenntlich am Geruch und den oben bereits in extenso angeführten Reactionen. Die Bildung erklärt folgende Gleichung:

$$C_{14}H_{14}S_2O_4 + 6H = 2\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\}S + 2H_2O.$$

Dieselbe Verbindung hatte bereits Märcker †) durch Einwirkung von Salpetersäure auf Metabenzylsulfhydrat erhalten und sie als Oxybenzylbisulfür bezeichnet. Ob sie wirklich diese Constitution besitzt oder vielleicht als das sogenannte Radical der toluolschwefligen Säure

†) Annalen CXXXVI. 83.

$\left.\begin{matrix} C_7H_7SO \\ C_7H_7SO \end{matrix}\right\}$ aufgefasst werden kann, müssen eingehendere Versuche lehren. Die von mir gemachten Beobachtungen über diesen Körper stimmen mit denen Märcker's überein.

Die aus den Röhren erhaltene saure Flüssigkeit (F) wurde mit kohlensaurem Barium genau gesättigt und zur Trockne eingedampft. Die resultirende Krystallmasse wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte aus selbigem in atlasglänzenden Blättchen, welche durch die Barium-Bestimmung und die physikalischen Eigenschaften als sulfotoluolsaures Barium erkannt wurden.

0,230 gr. Substanz gaben $0,1120\,SBaO_4 = 0,06585\,Ba =$ 28,6 %

Die Formel $C_{14}H_{14}BaS_2O_6$ verlangt 28,6 % Ba.

Zur Controlle wurde durch Umsetzung des Bariumsalzes mit kohlensaurem Natrium das Natriumsalz dargestellt und eine Natriumbestimmung gemacht:

0,468 gr. Substanz gaben 0,165 gr. $SNa_2O_4 =$ $0,05345\,Na = 11,4$ % Na.

Sulfotoluolsaures Natrium $C_7H_7NaSO_3$ verlangt 11,8 % Na.

Bei der Zersetzung der toluolschwefligen Säure entsteht demnach Oxybenzylbisulfür und Toluolschwefelsäure nach folgender Gleichung:

$$3(C_7H_8SO_2) = C_{14}H_{14}S_2O_2 + C_7H_8SO_3 + H_2O.$$

Das Wasser hat demnach an der Zersetzung nicht Theil genommen.

Da mir einiges Material zu Gebote stand, habe ich noch einige Zersetzungsproducte des Oxybenzylbisulfürs untersucht.

a. Einwirkung von Brom auf Oxybenzylbisulfür.

Dasselbe wurde in Wasser suspendirt und so lange Brom hinzugetröpfelt, das unter Erwärmen und Verschwinden der gelben Farbe aufgenommen wurde, bis bei wiederholtem Umrühren und nach längerem Stehen das überstehende Wasser noch von freiem Brom gelb gefärbt blieb. Die resultirende gelbe krümliche Krystallmasse wurde auf dem Filter gesammelt, durch Abwaschen mit Wasser vom anhängenden Brom befreit, getrocknet und aus heissem Benzol umkrystallisirt.

Die über Schwefelsäure getrocknete Verbindung gab folgende Resultate:

I. 0,206 gr. Substanz gaben 0,106 Ag Br = 0,045107 Br = 21,9 % Br.

II. 0,234 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4005 CO_2 = 0,10922727 C = 46,7 % C.

„ „ „ „ 0,083 H_2O = 0,009222 H = 3,9 % H.

Hieraus berechnet sich die Formel $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$

	(berechnet)	(gefunden)	
		I.	II.
C_{14}	= 168 = 47,0 %	—	46,7
H_{13}	= 13 = 3,6	—	3,9
Br	= 80 = 22,4	21,9	—
S_2	= 64 = 17,9	—	—
O_2	= 32 = 9,0	—	—
	357 99,9		

Die Bildung des Bromürs lässt sich einfach durch folgende Gleichung erklären:

$$C_{14}H_{14}S_2O_2 + 2\,Br = \left.\begin{matrix} C_{14}H_{13} \\ S_2O_2 \\ Br \end{matrix}\right\} + Br\,H.$$

Das Monobromoxybenzylbisulfür ist leicht in heissem Benzol, Aether und Alkohol, in letzterem jedoch nicht unzersetzt (s. unten) löslich. Beim Erwärmen mit Kalilauge löst es sich bald und es erstarrt die concentrirte Flüssigkeit beim Erkalten krystallinisch durch Ausscheiden des Kalisalzes, beim Zusatz von Salzsäure wurde eine Säure abgeschieden, die in Aether leicht löslich, jedoch ihren physikalischen Eigenschaften nach keineswegs toluolschweflige Säure ist. Ueber die Constitution derselben behalte ich mir wegen unzureichenden Materials für spätere Untersuchungen vor, Näheres zu berichten.

In überschüssigem concentrirten wässrigen Ammoniak löste sich das Bromür leicht zu einer hellgelben Flüssigkeit, die im Wasserbade zur Trockne eingedampft wurde. Aus dem Rückstande wurde zunächst durch kaltes Wasser das gebildete Bromammonium ausgezogen. Der in kaltem Wasser unlösliche Rückstand löste sich in heissem Wasser leicht auf und beim Erkalten krystallisirte bei 140° schmelzendes Sulfotoluolamid heraus.

Die Analysen der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben folgende Resultate:

I. 0,224 gr. Substanz gaben 0,4005 CO_2 =
0,10922727 C = 48,8 %,
„ „ „ „ „ 0,1200 H_2O =
0,01333 H = 5,9 %.

II. 0,244 gr. Substanz gaben mit Natronkalk geglüht
0,0194575 N = 8,0 %.

Diese Resultate berechnen sich für die Formel des Sulfotoluolamid $C_7H_9SO_2N$.

(berechnet)		(gefunden) I.	II.
$C_7 = 84 =$	49,1	48,8	—
$H_9 = 9 =$	5,3	5,9	—
$N = 14 =$	8,2	—	8,0
$S = 32 =$	18,7	—	—
$O_2 = 32 =$	18,7	—	—
171	100		

Die Bildung des Sulfotoluolamid aus dem Bromür ist nicht erklärlich, wenn man dieses als das alleinige Product der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromür ansieht. Ob bei dem Prozess noch ein Nebenproduct sich bildet und welches, kann ich mit Bestimmtheit nicht angeben, weil der Versuch nur mit einer kleinen Menge Bromürs angestellt wurde. Ich vermuthete, dass bei der Zersetzung des Bromürs durch Ammoniak das Amid der toluolschwefligen Säure entstehen würde im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{14}H_{13}BrS_2O_2 + 3NH_3 = 2\left.\begin{matrix} C_7H_7SO \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N + NH_4Br.$$

Vielleicht wird dieses auch anfangs gebildet, geht dann aber, wie die toluolschweflige Säure, allmählig durch Aufnahme von Sauerstoff in das Amid der Toluolschwefelsäure über. Hierfür scheint zu sprechen, dass der Schmelzpunct des einmal umkrystallisirten Amids bei 123° lag, durch öfteres Umkrystallisiren aber bis auf 140° erhöht wurde; dass ferner das Amid mit Zink und

Schwefelsäure augenblicklich Metabenzylsulfhydrat gab, während reines direct aus Sulfotoluolchlorür dargestelltes Sulfotoluolamid durch Zink und Schwefelsäure nicht zu Sulfhydrat reducirt wird. Zur endgültigen Entscheidung dieser Frage muss der Versuch mit besonderen Vorsichtsmassregeln wiederholt werden.

In alkoholfreiem Aether gelöst nimmt das Oxybenzylbisulfür ebenfalls Brom auf, jedoch die aus der Lösung resultirenden Krystalle über Natronkalk getrocknet zersetzten sich beim Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Aether zu einem Oel, das stark nach freiem Brom roch. Mit Wasser versetzt wurden aus der Lösung wasserhelle lange concentrisch gruppirte vierseitige Säulen abgeschieden, die nicht auf einem Punkt schmolzen (65—72°) und die kein Brom mehr enthielten; die aus dem kleinen Versuch erhaltene geringe Krystallmenge reichte nur zu einer Analyse aus, deren Resultate keine bestimmte Formel für diesen Körper aufstellen liess.

0,1110 gr. Substanz gaben: 0,2405 CO_2 =

0,06559 C = 59,1 %,

„ „ „ „ 0,08 H_2O =

0,00888 H = 8,0 %.

b. Auch Phosphorsuperchlorid wirkt auf Oxybenzylbisulfür ein, jedoch nicht in der Kälte Rieb man 1 Molekül Oxybenzylbisulfür mit 2 Molekülen Phosphorsuperchlorid unter gelindem Erwärmen zusammen, so zerfloss die Masse bald zu einer gelben Flüssigkeit, die immer intensiver gelb wurde, beim Erkalten aber wieder erstarrte; bei längerem Erwärmen wurde die Masse olivengrün und glieb jetzt flüssig. Bei Zusatz von Wasser

wurde das Chlorür krystallinisch gelblich abgeschieden. Beim Kochen mit Kalilauge löste sich ein Theil des Chlorürs; mit Salzsäure liess sich hieraus eine Säure abscheiden, die durch den Schmelzpunkt mit der toluolschwefligen Säure identificirt wurde. Das in der Kalilauge sich abscheidende unlösliche Oel erstarrte beim Erkalten und krystallisirte aus Alkohol in kleinen glänzenden Blättchen, die bei 41—42° schmolzen und hierdurch, sowie die sofortige Ueberführung in Metabenzylsulfhydrat durch Wasserstoff in statu nascendi und die physikalischen Eigenschaften als das von Märcker †) beschriebene Metabenzylbisulfür erkannt wurden. Es resultirten demnach die beiden Körper $C_{14}H_{14}S_2$ Märcker'sches Metabenzylbisulfür und $C_7H_8SO_2$ aus dem Chlorür bei Behandlung mit Kalihydrat. Ueber die Bildung nähern Aufschluss zu geben, war bei dem geringen zu Gebote stehenden Versuchsmaterial experimentell nicht möglich.

VII. Einwirkung von Salpetersäure auf toluolschweflige Säure.

Toluolschweflige Säure löst sich in rauchender Salpetersäure unter starker Einwirkung auf, aus der Lösung fällt Wasser ein weisses krystallinisches Pulver, das mit Wasser abgewaschen wurde, um die anhängende Salpetersäure und Nitrosulfotoluolsäure, von der weiter unten die Rede sein wird, zu entfernen. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet, ergab die Verbindung folgende analytische Resultate:

---

†) Annalen CXXXVI. 87.

I. 0,2520 grm. Substanz lieferten 0,4760 CO_2 =
0,129818 C = 51,5% und 0,1020 H_2O =
0,011333 H = 4,5%.

II. 0,342 grm. Substanz lieferten 0,4850 $SBaO_4$ =
0,0666 S = 19,4%.

III. 0,5305 „ „ „ bei 758 Mm. Barometerstand und 13,1° C. Temperatur gemessen 23 Cc.
N = 0,02708367 gr. N = 5,2%.

Diese Resultate führten zu der Formel:

$C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$

	(berechnet)		(gefunden)		
			I.	II.	III.
C_{21}	= 252	= 51,0	51,5	—	—
H_{22}	= 22	= 4,5	4,5	—	—
N_2	= 28	= 5,7	—	—	5,2
S_3	= 96	= 19,4	—	19,4	—
O_6	= 96	= 19,1	—	—	—
	494	100,0			

Die saure Flüssigkeit wurde zur Entfernung der Salpetersäure auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand von sehr leicht zerfliesslichen Krystallen in Wasser aufgelöst, mit Barythydrat neutralisirt und zur Entfernung etwa überschüssig hinzugesetzten Barythydrats Kohlensäure in die heisse Lösung geleitet.

Beim Erkalten der vom kohlensauren Baryum abfiltrirten Lösung scheidet sich eine reichliche Menge von schönen Krystallen des Baryumsalzes aus, die noch einmal aus heissem Wasser umkrystallisirt und bei 150° C getrocknet folgende analytische Resultate ergaben:

I. 0,3560 grm. gaben bei der Verbrennung 0,379 grm. CO_2 = 0,103363 C = 29,0 % und 0,0700 H_2O = 0,00777 H = 2,2 %.

II. 0,209 grm. Substanz lieferten 0,0865 grm. $SBaO_4$ = 0,0508605 Ba = 24,3 %.

III. 0,1990 „ „ „ 0,0810 grm $SBaO_4$ = 0,04763 Ba = 23,9 %.

IV. 0,154 „ „ „ 0,0630 grm. $SBaO_4$ = 0,037043 Ba = 24,1 %.

Nach der Formel: $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6$

(berechnet)		(gefunden)			
		I.	II.	III.	IV.
C_{14} = 168	= 29,5	29,0	—	—	—
H_{12} = 12	= 2,1	2,2	—	—	—
N_2 = 28	= 4,9	—	—	—	—
S_2 = 64	= 11,3	—	—	—	—
O_{10} = 160	= 28,1	—	—	—	—
Ba = 137	= 24,1	—	24,3	23,9	24,1
569	100,0.				

I. 0,2225 grm. lufttrocknen Salzes verloren bei 150° getrocknet 0,0135 H_2O = 6,1 %.

II. 1,5185 grm. bei 150° getrocknet verloren 0,0895 H_2O = 5,9 %.

Die Formel des von Märcker†) durch Behandlung von Metabenzylsulfhydrat mit Salpetersäure neben Oxybenzylbisulfür gewonnenen nitrosulfotoluolsauren Baryums $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6 + 2H_2O$ verlangt 5,9 % Kry-

†) Annalen CXXXVI. 84.

stallwasser, während Jaworsky†) nur $1\frac{1}{2}$ H_2O fand, erklärlich aus dem Umstande, dass Jaworsky nur bei 120° C trocknete, bei welcher Temperatur das Salz sein Krystallwasser noch nicht gänzlich verliert.

Die Bildung der Nitrosulfotoluolsäure neben der Azo-Verbindung erklärt folgende Gleichung:

$$5(C_7H_8SO_2)+4NO_2=C_{21}H_{22}N_2S_3O_6+2(C_7H_7NSO_5)+2H_2O$$

Diazotrisulfotoluol-hydrür. Nitrosulfotoluol-säure.

Das nitrosulfotoluolsaure Baryum ist in Alcohol unlöslich; in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt aus demselben beim Erkalten in farblosen vierseitigen Tafeln, die beim Erhizzen auf Platinblech verpuffen und eine schwer verbrennliche, schwefelhaltige Kohle zurücklassen.

Das Diazotrisulfotoluolhydrür ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Benzol und Alcohol. In grösseren Mengen der beiden letzteren erwärmt löst es sich jedoch bald und krystallisirt aus demselben beim Erkalten in kleinen weissen glasglänzenden Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 190° liegt.

Die Constitution dieser Verbindung muss jedoch erst durch weitere Versuche aufgeklärt werden, vielleicht ist sie wirklich als eine Azoverbindung anzusehen, wesshalb ich auch den Namen Diazotrisulfotoluolhydrür für dieselbe vorzuschlagen mir erlaubt habe.

---

†) Zeitschrift f. Chemie v. Beilstein und Fittig, Jahrgang VIII. Bd. 1. 222.

Eine analog zusammengesetzte Verbindung hat auch R. Otto †) aus der benzolschwefligen Säure durch Einwirkung von rauchender Salpetersäure dargestellt.

Dieselbe Verbindung wurde erhalten durch Einleiten von salpetriger Säure in eine alcoholische oder wässrige Lösung der toluolschwefligen Säure. Die salpetrige Säure (aus arseniger und Salpetersäure entwickelt) wurde lebhaft absorbirt und es schieden sich bald Krystalle aus. Nach etwa zwei Stunden war die Menge derselben eine ganz beträchtliche geworden und die Reaktion beendet.

Die abfiltrirten und zur Entfernung der Nitrosulfotoluolsäure mit kaltem Alcohol abgewaschenen Krystalle wurden aus heissem Alcohol umkrystallisirt. Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben sie folgende für die oben angeführten Formel des Diazotrisulfotoluolhydrür stimmende der Analyse:

I. 0.2765 gr. Substanz gaben $0.513\,CO_2 = 0.139909\,C =$ 50.6 % und $0.1230\,H_2O = 0.013666\,H = 4.9$ %.

II. 0.320 gr. Substanz gaben $0.455\,SBaO_4 = 0.06249\,S =$ 19.5 %.

Die Formel $C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$ verlangt: C = 51.0
H = 4.5
S = 19.4

Auch hier war in der Flüssigkeit neben NHO_3 Nitrosulfotoluolsäure enthalten, und die Zersetzung nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

---

†) Zeitschrift für Chemie v. Beilstein. Jahrg. IX. Bd. 2. S. 599.

$$4\,(C_7H_8SO_2) + 2\,(N_2O_3) = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + C_7H_7NSO_5 + NHO_2 + H_2O.$$

Ausser dem Diazotrisulfotoluolhydrür erhielt ich noch eine Nitroverbindung sowohl durch Einleiten von salpetriger Säure in die alcoholische oder wässrige Lösung der toluolschwefligen Säure als auch durch Behandeln der toluolschwefligen Säure mit Salpetersäure. In beiden Fällen entstand neben der in Folgendem beschriebenen Verbindung, Nitrosulfotoluolsäure, wie das aus der Säure dargestellte Bariumsalz ergab:

0,154 gr. Substanz gaben 0,063 $SBaO_4$ = 0,037043 Ba = 24,1 %.

Nitrosulfotoluolsaures Barium verlangt 24,1 % Ba.

Die oben erwähnte Nitroverbindung ist es höchst wahrscheinlich, aus der bei weiterer Einwirkung von salpetriger Säure das Diazotrisulfotoluolhydrür entsteht. Lässt man bei der Reaktion die Flüssigkeit, in der die toluolschweflige Säure mit salpetriger Säure behandelt wird, warm werden, und unterbricht nicht zur richtigen Zeit die Einwirkung, so scheinen stets Gemische beider Verbindungen zu resultiren; obgleich ich den Versuch wiederholt unter den verschiedenartigsten Umständen und mit Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln angestellt habe, so ist es mir doch nicht möglich gewesen, durch diese Einwirkung der salpetrigen Säure auf toluolschweflige Säure einen Körper zu erhalten, dessen Analyse eine bestimmte Formel aufzustellen gestattete. Zahlreiche von verschiedenen Krystallisationen und Bereitungsweisen angestellte Analysen ergaben 46—50 % C, 5—6 % H, 17, 6—18 % S, die volumetrischen Stickstoffbestim-

mungen 6—7 % N. Der Schmelzpunkt schwankte zwischen 106° und 124°. Die Verbindung krystallisirt übrigens aus heissem Alcohol, worin sie leichter löslich ist, als die Azoverbindung, in schönen weissen Nadeln, die unlöslich in Wasser, über 120° trocken erhitzt, sich zu zersetzen scheinen. Leitet man in die alcoholische Lösung oder in die in Wasser suspendirte Verbindung ferner salpetrige Säure, so wird sie in die bei 190° schmelzende Azoverbiudung übergeführt; daneben entsteht Nitrosulfotoluolsäure. Beim Kochen der Verbindung mit Barythydrat entsteht ein aus Wasser in schönen kugelig zusammengewachsenen Nadeln krystallisirendes Baryumsalz, dessen Zusammsetzung aber ebenfalls mit Bestimmtheit nicht angegeben werden kann. Mit dem Studium der Azoverbindung und des erwähnten Zwischenprodukts bin ich zeitweilig noch beschäftigt.

VIII. Zersetzungzprodukte der Nitrosulfotoluolsäure.

Da durch die Bereitung des Diazotrisulfotoluolhydrürs und der besprochenen Nitroverbindung noch Nitrosulfotoluolsäure vorhanden war, wurden noch einige Zersetzungsprodukte der Säure studirt.

a) Nitrosulfotoluolchlorür. Durch Umsetzung des Baryumsalzes mit kohlensaurem Natrium wurde das nitrosulfotoluolsaure Natrium gewonnen und hieraus das Chlorür, sowie aus letzterem die nitrotoluolschweflige Säure dargestellt. Zu diesem Zweck wurde das nitrosulfotoluolsaure Natrium entwässert und mit dem gleichen Molekül Phosphorsuperchlorid zuzammengerieben. Bei gelindem

Erwärmen ging unter Flüssigwerden der Masse die Einwirkung von Statten. Das resultirende ölförmige Chlorür wurde dann durch Wasser abgeschieden und mit Chlorcalcium entwässert. So ganz nach Analogie der bei Darstellung des Sulfotoluolchlorürs angewandten Methode erhaltenes Nitrosulfotoluolchlorür, war ein in Wasser unlösliches gelbliches Oel, das sich bei seiner Lösung in Alcohol unter Aetherbildung zersetzte und in reinem Aether ohne Zersetzung leicht löslich war Die Entstehung wird durch folgende Gleichung veranschaulicht, wonach ihm die Formel $\left.\begin{matrix} C_7H_6(NO_2) \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\}$ zukommt:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6(NO_2) \\ SO_2 \\ Na \end{matrix}\right\}O + PCl_5 = \left.\begin{matrix} C_7H_6(NO_2) \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + PCl_3O + NaCl.$$

Die Richtigkeit dieser Zusammensetzung wurde durch eine Chlorbestimung und durch Regeneration des Baryumsalzes durch Kochen mit Barythydrat constatirt. Als weiterer Beweis dient die Analyse des Baryumsalzes, so wie die Darstellung des Nitrosulfotoluolamids und nitrotoluolschwefligsauren Natriums.

Analyse des Baryumsalzes: Das durch Kochen des Chlorürs mit Barythydrat gewonnene, bei 150° getrocknete Baryumsalz gab folgendes Resultat bei der Baryumbestimmung:

0.209 grm. lieferten 0.086 $SBaO_4$ = 0.05056 Ba = 24.2 %.

Nitrosulfotoluolsaures Baryum verlang 24.1 %.

b) Nitrosulfotoluolamid. Durch Kochen des Chlorürs mit Ammoniak in wässriger Lösung erhielt ich ein Amid, das aus heissem Wasser in schönen hellgelben, feinen, biegsamen Nadeln krystallisirte, die über Schwefelsäure getrocknet bei 128° C. schmolzen und folgende analytische Resultate ergaben:

0.2405 gr. Substanz lieferten 0.342 CO_2 = 0.09327 C = 38.8 % und 0.090 H_2O = 0.010 H = 4.1 %.

Berechnet für das Nitrosulfotuolamid nach der Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_6NO_2SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N.$$

	(berechnet)		(gefunden)
C_7	= 84	= 38.9	38.8
H_8	= 8	= 3.7	4.1
N_2	= 28	= 13.0	—
S	= 32	= 14.8	—
O_4	= 64	= 29.6	—
	216	100.0	

c) Nitrotoluolschwefligsaures Natrium wurde erhalten durch Eintragen von gröblich gepulvertem Natriumamalgam in eine Lösung des Chlorürs in wasser- und alcoholfreiem Aether. Die Bildung ging auch in den äussern Erscheinungen ganz wie bei der toluolschwefligen Säure vor sich. Das geringe Material reichte leider nicht hin, die Säure selbst und ihre der toluolschwefli-Säure gewiss analoge Zersetzungsprodukte zu studiren. Ich musste mich auf die Analyse des aus heissem

Wasser umkrystallisirten Natriumsalzes beschränken, deren Resultate folgende waren:

I. 0.2365 gr. des bei 120° getrockneten Natriumsalzes gaben 0.078 gr. $SNa_2O_4 = 0.025267$ gr. Na = 10.7 %.

II. 0,1040 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.144 gr. $CO_2 = 0.03927$ C = 37 7 % C. und 0.030 $H_2O = 0.00333$ H = 3.2 %.

Für die Formel $C_7H_6(NO_2)$ SO Na O

(berechnet)			(gefunden)	
			I.	II.
C_7	= 84 =	37.7	—	37.7
H_6	= 6 =	2.7	—	3.2
N	= 14 =	6.3	—	—
S	= 32 =	14 3	—	—
O_4	= 64 =	28.7	—	—
Na	= 23 =	10.3	10,7	—
	223	100.0		

0.4825 lufttrocknes Salz verloren bei 120° getrocknet 0.0195 gr. H_2O = 4.1 %.

2 ($C_7H_6NSO_4Na$) + H_2O verlangt 3.9 %.

Das nitrotoluolschwefligsaure Natrium ist leicht löslich in Wasser und Alcohol und krystallisirt aus heissen Lösungen in kleinen gelbgefärbten Blättchen, wobei stets harzige Produkte entstehen.

Anhang.

I. Einwirkung von Wasser auf benzolschweflige Säure in zugeschmolzenen Röhren bei erhöhter Temperatur.

Durch die zwischen den Homologen des Benzols bestehende Analogie der Verbindungen veranlasst, versuchte ich zur Controlle aus der benzolschwefligen Säure eine dem Oxybenzylbisulfür analoge Verbindung zu erhalten. Die benzolschweflige Säure wurde zu dem Ende mit Wasser in Röhren eingeschlossen und auf 130° 2 Stunden erhitzt. Es resultirte wie bei der toluolschwefligen Säure eine Krystallmasse (M.) und eine darüber stehende Flüssigkeit (F.)

Die Krystallmasse (M) wurde durch Waschen mit kohlensaurem Natrium von der anhängenden Säure befreit und durch Umkrystallisiren aus Alcohol gereinigt. Sie gab über Schwefelsäure getrocknet folgende analytische Resultate:

I. 0.202 gr. Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.421 CO_2 = 0.11482 C = 56.8 % C und 0.0845 H_2O = 0.009388 H = 4.6 % H.

II. 0.256 gr. = 0.5375 CO_2 = 0.14660 C = 57.2 %
= 0.0970 H_2O = 0.010777 H = 4.2 %.

Für die Formel $C_{12}H_{10}S_2O_2$

(berechnet)			(gefunden)	
			I.	II.
C_{12}	= 144	= 57.6	56.8	57.2
H_{10}	= 10	= 4.0	4.6	4.2
S_2	= 64	= 25.6	—	—
O_2	= 32	= 12.8	—	—
	250	100.0		

Die Verbindung schmilzt sehr leicht unter Wasser und bleibt dann lange ölförmig, wird auch schon beim Zerreiben weich und ballt zusammen. In Benzol und Alcohol ist sie sehr leicht löslich und krystallisirt aus letzterem bei freiwilliger Verdunstung in schönen langen vierseitigen glasglänzenden Nadeln, die über Schwefelsäure getrocknet bei 36° schmelzen.

Die saure Flüssigkeit (F.) wurde mit kohlensaurem Baryum genau gesättigt und das resultirende Baryumsalz durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Baryumbestimmung des sich schon durch die physikalischen Eigenschaften als sulfobenzolsaures Baryum charakterisirenden Salzes ergab folgendes Resultat:

0.220 gr. bei 150° getrockneten Salzes ergaben 0.114 gr. $SBaO_4$ = 0.06703 Ba = 30.5 % Ba.

$C_{12}H_{10}Ba(SO_3)_2$ verlangt 30.4 % Ba.

Zur Controlle wurde noch durch Umsetzen mittelst kohlensauren Natriums das Natriumsalz der Säure dargestellt, das aus Alcohol umkrystallisirt folgende Natriumbestimmung ergab:

0.197 gr. bei 120° getrockneten Salzes lieferten 0.076 SNa_2O_4 = 0.02462 Na = 12.5 % Na.

$C_6H_5NaSO_3$ verlangt 12.7 % Na.

Die vollständig nach Analogie der toluolschwefligen Säure bei gleicher Behandlung vor sich gegangene Zersetzung erklärt folgende Gleichung:

$$3\ (C_6H_6SO_2) = \underset{\text{(neuer Körper)}}{C_{12}H_{10}S_2O_2} + C_6H_6SO_3 + H_2O$$

Dieser neue Körper scheint mir deshalb zweckmässig mit dem Namen Oxyphenylbisulfür bezeichnet zu werden.

Auch an dieser Zersetzung hat das Wasser nicht Theil genommen.

Erwähnt sei hier noch, dass die Röhren sowohl mit toluol- als mit benzolschwefliger Säure über 160° erhitzt stets sprangen, vermuthlich weil eine secundäre Zersetzung den Kohlenwasserstoff von der schwefligen Säure abspaltete, und letztere dann einen verhältnissmässig sehr grossen Druck ausübt, dem die Röhren nicht widerstandan.

Zu dieser Vermuthung führte der stets hierbei wahrgenommene Geruch nach schwefliger Säure.

Ebenso wurde Sulfotoluolchlorür in zugeschmolzenen Röhren mit Wasser erhitzt und zerfiel, wie schon Märcker†) beobachtete in Sulfotoluolsäure und Salzsäure nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ Cl \end{matrix}\right\} + H_2O = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O + H\,Cl.$$

Ein ganz analoges Resultat gab Sulfobenzolchlorür, in gleicher Weise mit Wasser behandelt, indem es Sulfobenzolsäure und Salzsäure bildete. Sulfobenzid wurde,

†) Annalen CXXXVI. 79

mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren auf 150° erhitzt, nicht verändert.

II. Eine neue Methode der Schwefelbestimmung.

Die Schwefelbestimmungen habe ich bei meiner Arbeit da, wo es zulässig war, (bei Baryumsalzen z B. ist diese Methode nicht anwendbar) mit chromsaurem Kupfer auf den Rath des Herrn Professor Limpricht ausgeführt, und zwar in folgender Weise:

Ich stellte mir zu diesem Zwecke aus völlig schwefelfreiem saurem chromsaurem Kalium durch Fällung mit der dem Molekulargewicht des chromsauren Kupfers entsprechenden Menge reinen salpetersauren Kupfers das chromsaure Kupfer dar, das nur mit wenig Wasser †) zur Entfernung der grössern Menge des gebildeten salpetersauren Kaliums abgewaschen wurde. Das bei etwa 100° getrocknete Salz wurde dann sorgfältig vom Filter getrennt, gepulvert und zur Analyse verwandt. Man verfährt hierbei nun ganz, hinsichtlich der Manipulationen, wie bei den Schwefelbestimmungen mit Soda und Salpeter. Die mit dem chromsauren Kupfer innig gemengte Substanz wird in ein Rohr gebracht, wie es zu Chlorbestimmungen dient, und verbrannt; jedoch sind hierbei folgende Vorsichtsmassregeln zu beobachten:

1. Man erhitze den vordersten Theil der Röhre so gelinde nur, dass sich kein Wasser ansammeln kann, da bei starkem Glühen schwefelsauren Kupfers, wie bekannt, Schwefelsäure frei werden und entweichen würde.

---

†) Durch fortgesetztes Auswaschen wird nämlich das Salz basischer. Die in der Mutterlauge enthaltene Chromsäure wurde völlig mit essigsaurem Blei herausgefällt, um nebenbei chromsaures Blei zu gewinnen.

2. Man schreite recht langsam mit dem Verbrennen der Substanz von vorne nach hinten vor, da sonst leicht ein plötzliches Herausschleudern von chromsaurem Kupfer erfolgt. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes empfiehlt es sich, den sogenannten Gang in dem Verbrennungsrohr möglichst weit zu klopfen, damit dem Entweichen der gasförmigen Verbrennungsproducte kein Hinderniss entgegensteht. Für alle Fälle thut man gut, über die Mündung des Rohrs ein kleines Becherglas zu legen.

Nach dem Erkalten des Rohres schüttet man den Inhalt desselben in einen Kolben und setzt eine zur Lösung des Inhaltes hinreichende Menge reiner Salzsäure zu. Auch die Röhre muss 2—3mal mit Salzsäure ausgespült werden.

Die salzsaure Lösung wird mit etwas Alkohol versetzt und gelinde erwärmt, um die Chromsäure zu Chromoxyd zu reduciren. Nach einer halben Stunde filtrirt man von dem aus unlöslichem Chromoxyd und Kupferoxyd bestehenden Niederschlag ab, wäscht bis zur neutralen Reaction aus und fällt wie bei andern Schwefelbestimmungen siedend heiss mit Chlorbaryum die als schwefelsaures Kupfer in der Lösung enthaltene Schwefelsäure aus, und wägt nach dem Trocknen das schwefelsaure Baryum.

Diese Bestimmungsmethode gewährt folgende nicht unerhebliche Vortheile:

1. Das überschüssig zugesetzte Chlorbarium lässt sich durch Auswaschen mit heissem Wasser bedeutend leichter vom schwefelsauren Baryum trennen, als das salpetersaure Baryum bei den Schwefelbestimmungen mit Soda und Salpeter.

2. Die auf diese Weise angestellte Schwefelbestimmung kann in 3 Stunden vollendet sein, da hier weder die Entfernung der beim Glühen der angewandten Mischung von Soda und Salpeter aus dem Glasrohr in Lösung übergehende Kieselsäure durch Eindampfen im Wasserbade, noch die des salpetersauren Bariums durch ermüdendes Auswaschen die Operation in die Länge zieht.

3. Bei den so ausgeführten Bestimmungen erhielt ich fast stets äusserst genaue Resultate.

4. Da man ohne grosse Mühe das chromsaure Kupfer schwefelfrei erhält, braucht man nicht erst, wie bei den Bestimmungen mit Soda und Salpeter, den Schwefelgehalt dieser Substanzen, die äusserst schwierig vollkommen schwefelfrei zu erhalten sind, ermitteln und in Abzug bringen.

Aus diesen Gründen möchte sich das Verfahren ganz besonders vor den bis jetzt üblichen in vielen Fällen empfehlen.

Zum Schluss erlaube ich mir, meinen hochverehrten Lehrern, den Herren Professoren Limpricht und Schwanert, sowie Herrn Dr. Otto für ihre mir stets so bereitwillig erwiesene Hülfe bei meinen Arbeiten im hiesigen Laboratorium meinen innigsten Dank auszusprechen; speciell Herrn Dr. Otto, dem ich das Thema zu dieser vorliegenden Arbeit verdanke, für die hierbei erwiesene Unterstützung in Rath und That.

Greifswald, im August 1867.

Oscar von Gruber.